

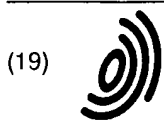
Mixture of fluoropolymers, oxidized polyarylene sulfides and polyarylene, sulfides

Patent Number: ☐ US6025440
Publication date: 2000-02-15
Inventor(s): SCHECKENBACH HELMUT (DE); BUECHE GREGOR (DE)
Applicant(s): HOECHST AG (DE)
Requested Patent: ☐ EP0850993, B1
Application Number: US19970993161 19971218
Priority Number(s): DE19961054102 19961223
IPC Classification: C08L27/12; C08L81/00
EC Classification: C08L27/18, C09K3/10D8
Equivalents: CN1191871, ☐ DE19654102, ☐ JP10237252

Abstract

A blend of at least one fluorine polymer, at least one oxidized polyarylene sulfide, at least one polyarylene sulfide and, if required, conventional additives results in a reduction in the expulsion of the oxidized polyarylene sulfides in gaseous form in the production of shaped articles from this blend, so that no cracks occur in the shaped article and problem-free processing by a cutting method is permitted.

Data supplied from the **esp@cenet** database - I2



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 0 850 993 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
01.07.1998 Patentblatt 1998/27

(51) Int. Cl.⁶: **C08L 81/04**, C08L 81/06,
C08L 27/12

(21) Anmeldenummer: 97122118.9

(22) Anmeldetag: 15.12.1997

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC
NL PT SE**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 23.12.1996 DE 19654102

(71) Anmelder:
• **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT**
65929 Frankfurt am Main (DE)

• **Venus GmbH**
89520 Heidenheim (DE)

(72) Erfinder:
• **Scheckenbach, Helmut, DI.**
63225 Langen (DE)
• **Büche, Gregor, Ing.**
89520 Heidenheim (DE)

(54) **Mischung aus Fluorpolymeren, oxidierten Polyarylsulfiden und Polyarylsulfiden**

(57) Eine Mischung aus mindestens einem Fluorpolymer, mindestens einem oxidierten Polyarylsulfid, mindestens einem Polyarylsulfid und gegebenenfalls üblichen Additiven bewirkt bei der Herstellung von Formteilen aus dieser Mischung eine Reduktion des Ausgasens der oxidierten Polyarylsulfide, sodaß am Formteil keine Risse auftreten und eine problemlose spanende Verarbeitung ermöglicht wird.

EP 0 850 993 A1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft Mischungen aus Fluorpolymeren, oxidierten Polyarylsulfiden und Polyarylsulfiden und ihre Verwendung zur Herstellung geformter Kunststoffteile.

Mischungen aus Fluorpolymeren mit oxidierten Polyarylsulfiden sind bekannt (DE 43 23 181, DE 43 23 121) vorteilhaft. Unter oxidierten Polyarylsulfiden sind vollständig oder teilweise oxidierte Polyarylsulfide zu verstehen, das sind Polyarylsulfide oder Verbindungen, die in der Molekülkette neben S- auch SO- und/oder SO₂-Brückenglieder enthalten. Diese Verbindungen stellen statistische Copolymere dar. Ein Nachteil dieser Mischungen ist, daß bei zunehmendem Gewichtsanteil von oxidierten Polyarylsulfiden in den Mischungen oder bei der Herstellung großvolumiger Bauteile Verarbeitungsprobleme auftreten. Insbesondere kommt es zu Ausgasungen der oxidierten Polyarylsulfide, die zu Rissen im Baute führen.

Aufgabe der Erfindung ist es, die genannten Nachteile zu vermeiden.

Die Erfindung betrifft eine Polymermischung, enthaltend

- A) mindestens ein Fluorpolymer in einem Anteil von 0,5 bis 99 Gew.-%
- B) mindestens ein oxidiertes Polyarylsulfid in einem Anteil von 0,5 bis 99 Gew.-%,
- C) mindestens ein Polyarylsulfid in einem Anteil von 0,1 bis 10 Gew.-% und
- D) gegebenenfalls übliche Additive

wobei die Summe der Komponenten A) bis C) stets 100 Gew.-% beträgt.

Die Erfindung betrifft ebenfalls die Verwendung der daraus hergestellten Formteile.

Es wurde gefunden, daß der Zusatz geringer Mengen an Polyarylsulfiden zu Mischungen aus Fluorpolymeren und oxidierten Polyarylsulfiden das Ausgasen der oxidierten Polyarylsulfide reduziert und infolgedessen die hergestellten Formteile nicht reißen.

Unter Fluorpolymeren A) werden Polymere verstanden, die mindestens ein Fluoratom enthalten. Diese sind wohl bekannt und werden beispielsweise beschrieben in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Auflage, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim-New York 1992: Organische Fluorpolymere, Volume A11, S. 393-430, worauf Bezug genommen wird. Bevorzugt sind Polytetrafluorethylen und Copolymere aus Tetrafluorethylen und Perfluoralkoxy-Einheiten mit einem Anteil <5%, vorzugsweise ≤ 1%, d. h. sogenanntes modifiziertes PTFE.

Polyarylsulfide C) und deren Herstellung sind in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Volume A21, B. Elvers, S. Hawkins und G. Schulz (Eds.), VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim-New York 1992, S.

463-472 beschrieben, worauf Bezug genommen wird. Bevorzugt ist Polyphenylensulfid.

Oxidierte Polyarylsulfide B) sind lineare und verzweigte Polyarylsulfide, deren Schwefelgruppen teilweise oder vollständig in Sulfoxid- und/oder Sulfongruppen überführt worden sind. Die Synthese von sulfongruppenhaltigen Polyarylsulfiden ist in Chimia 28(9), (1974) 567 beschrieben, worauf ebenfalls Bezug genommen wird. Oxidierte Polyarylsulfide und deren Herstellung werden beispielsweise in den deutschen Patentanmeldungen DE 43 14 737 und DE 43 14 738 beschrieben, worauf Bezug genommen wird. Bei den oxidierten Polyarylsulfiden handelt es sich beispielsweise um Polyarylsulfone, Polyarylsulfid-sulfoxid-sulfone, Polyarylsulfoxidsulfone und Polyarylsulfidsulfone. Geeignet sind oxidierte Polyarylsulfide, bei denen mindestens 10%, bevorzugt mindestens 30% und insbesondere mindestens 60% der Schwefelbrücken in Sulfonbrücken umgewandelt sind.

Die mittlere Teilchengröße der oxidierten Polyarylsulfide B) wie auch der Polyarylsulfide C) liegt im allgemeinen im Bereich von 0,3 bis 500 µm, vorzugsweise 1 bis 100 µm und insbesondere 5 bis 50 µm.

Es ist günstig, das zum Einsatz kommende oxidierte Polyarylsulfid B) sowie das Polyarylsulfid C) vor dem Mischen mit den anderen Komponenten zu tempern, gegebenenfalls unter Stickstoff, um leicht flüchtige Anteile aus den Substanzen zu entfernen. Für die Komponenten B) ist ein Temperaturbereich von 300 bis 450°C, vorzugsweise 260 bis 420°C und eine Temperaturzeit von 15 Minuten bis 24 Stunden, vorzugsweise 30 Minuten bis 6 Stunden zu empfehlen, für die Komponente C) eine Temperatur von 150 bis 200°C und eine Zeit von 1 Stunde bis 5 Stunden.

Die Polymermischungen gemäß der Erfindung können übliche Additive D) enthalten, wie thermische Stabilisatoren, UV-Stabilisatoren, Antistatika, Flammschutzmittel, Farbstoffe, Pigmente, anorganische und/oder organische Füllstoffe sowie Gleitmittelzusätze wie Molybdändisulfid oder Graphit.

Der Anteil an Fluorpolymeren beträgt 0,5 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 98 Gew.-% und insbesondere 30 bis 95 Gew.-%; der Anteil an oxidierten Polyarylsulfiden beträgt 0,5 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 90 Gew.-% und insbesondere 5 bis 70 Gew.-%; der Anteil an Polyarylsulfiden beträgt 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-% und insbesondere 2 bis 7,5 Gew.-%, wobei sich die Anteile der einzelnen Mischungsbestandteile, bezogen auf die Gesamtpolymer-Mischung A) bis C), auf 100% ergänzen.

Die Herstellung und Verarbeitung der Mischungen gemäß der Erfindung ist abhängig von der Verarbeitbarkeit der verwendeten Fluorpolymeren. Sind diese thermoplastisch verarbeitbar, so werden die Mischungen z. B. durch Kneten, Blasformen, Extrusion, Heißpressen oder Spritzguß verarbeitet. Sind sie dagegen nicht thermoplastisch verarbeitbar, finden Standardmethoden

wie Transfer-Moulding, Ramextrusion, Heißpressen, Kaltpressen mit anschließendem Sintervorgang Anwendung.

Formteile, Folien, Fasern und Schälfolien, hergestellt aus Mischungen gemäß der Erfindung sind geeignet beispielsweise als Lagerwerkstoffe und Dichtungen, da sie geringen Abrieb, niedrige Kriechneigung und sehr hohe Chemikalienbeständigkeit aufweisen. Sie finden verstärkt Anwendung in der Halbleiterindustrie beispielsweise als Leiterplatten, Chipträger und sonstige Formteile, die verbesserte Metallisierbarkeit, gute elektrische Eigenschaftswerte und sehr gute Chemikalienbeständigkeit besitzen.

Beispiele

Beispiel 1 Herstellung von Polyphenylensulfon (PPSO₂)

63 kg Polyphenylensulfid-Pulver (d_{50} -Wert: 20 μm) mit einer Glasübergangstemperatur (T_g) von 94°C und einem Schmelzpunkt (T_m) von 290°C wurden in 219 l Eisessig bei 50°C vorgelegt, 1,2 l konz. Schwefelsäure zugegeben und 91 kg Wasserstoffperoxid (50%) über 3 Stunden zugetropft, wobei sich die Temperatur auf 60-65°C erhöhte. Nach einer Nachrührzeit von 2 Stunden bei 65°C wurde die Reaktionslösung abgekühlt, bei 50°C abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 70 kg, DSC-Daten: T_g : 352°C, T_m : 520°C (Zersetzung)

Elementaranalyse: (C₆H₄SO₂)_n

C: 55,6%, H: 3,2%, S: 24,6%, O: 16,0%.

Dies entspricht einem Schwefeloxidationsgrad im Polymer von etwa 65%.

In den nachstehenden Beispielen 2 bis 5 wurde dieses PPSO₂ aus Beispiel 1 sowie folgende Polymere verwendet:

®Fortron 0205 B4/20, d. h. ein Polyphenylensulfid PPS (Produktform: Pulver mit einem mittleren Teilchendurchmesser von ca. 20 μm) der Hoechst AG, Frankfurt a. M., Deutschland. Produkteigenschaften und Verarbeitungshinweise sind im Datenblatt „Fortron“ der Hoechst AG dokumentiert.

®Hostafon TF 1750, ein Polytetrafluorethylen PTFE (Produktform: Pulver) und Hostafon TFM 1700, ein modifiziertes Polytetrafluorethylen PTFE (Produktform: Pulver) der Hoechst AG, Frankfurt a.M., Deutschland. Produkteigenschaften und Verarbeitungshinweise sind im Datenblatt „Hostafon“ der Hoechst AG dokumentiert.

Beispiel 2:

Eine Mischung bestehend aus 70 Gew.-% PTFE (Hostafon TF 1750), 25 Gew.-% PPSO₂ gemäß Bei-

spiel 1 und 5 Gew.-% PPS (Fortron 0205 B4/20), wurde bei Raumtemperatur in einem handelsüblichen Labor-mischer, der für das Mischen von Kunststoffpulvern geeignet ist, 12 Minuten lang vermischt.

Vor dem Mischen wurde das PPSO₂ bei 380°C 2 Stunden lang und das PPS bei 170°C 3 Stunden lang getempert.

3 kg der Mischung wurden anschließend folgendermaßen heiß verpreßt:

Als Preßform wurde ein Hohlzylinder aus VA-Stahl mit einem Innendurchmesser von 250 mm, einer Höhe von 100 mm und einer Wandstärke von 20 mm und als Preßstempel Messingscheiben verwendet. Der Spalt zwischen Preßstempel und Hohlzylinder betrug < 0,2 mm. Größere Spalte sind nicht geeignet. Die Mischung wurde in den Hohlzylinder gefüllt und anschließend die gesamte Preßform in eine kalte Vakuumpresse gegeben und 1 Minute lang einem verminderten Druck von 10 mbar ausgesetzt. Anschließend wurde die mit der Mischung gefüllte Form einem Preßdruck von 6 N/cm² ausgesetzt und die Temperatur mit einer Heizrate von 2 K/min auf 300°C erhöht. Diese Temperatur wurde 2 Stunden lang gehalten. Danach wurde der Druck auf 400 N/cm² erhöht und die Temperatur mit einer Heizrate von 2 K/min auf 365°C erhöht. Nach einer weiteren Haltezeit von 4 Stunden wurde die mit der Mischung gefüllte Form unter Beibehaltung des Drucks von 400 N/cm² mit einer Kühlrate von 1 K/min auf 20°C abgekühlt. Anschließend wurde die Form vom Druck entlastet und der Preßling entformt.

Auf den Haltevorgang bei 300°C kann bei kleinen Formteilen verzichtet werden.

Bei der Presse handelt es sich um eine sogenannte "Heißvakuumpresse" bei der der gesamte Preßraum evakuiert werden kann. Die Preßplatten sind mit Heizpatronen und Kühlkanälen versehen. Die Kühlung erfolgt mittels Preßluft. Der verminderte Druck besitzt den Festwert 10 mbar.

Die Heiz- und Kühlgeschwindigkeiten sowie der verminderte Druck werden von den Möglichkeiten der Presse vorgegeben. Variationen bezüglich der Geschwindigkeiten sind in einem weiten Bereich möglich. Es ist auch möglich, andere Materialien als VA-Stahl und Messing für die Preßform zu verwenden.

Die erhaltene Mischung ließ sich problemlos verarbeiten. Ausgasen wurde nicht bemerkt. Der erhaltene Preßling war rißfrei und ließ sich ohne Probleme spanend weiterverarbeiten.

Vergleichsbeispiel 1:

Eine Mischung bestehend aus 75 Gew.-% PTFE und 25 Gew.-% PPSO₂, jeweils wie in Beispiel 2, wurde unter gleichen Bedingungen wie in Beispiel 2 gemischt und heiß verpreßt.

Die Mischung gemäß dem Vergleich gaste während des Heißpreßvorgangs stark aus. Der erhaltene Preßling wies mehrere Risse auf und konnte nicht spa-

nend weiterverarbeitet werden.

Beispiel 3:

Eine Mischung bestehend aus 70 Gew.-% modifiziertem PTFE (Hostaflon TFM 1700), 25 Gew.-% PPSO₂ aus Beispiel 1 und 5 Gew.-% PPS wurde unter gleichen Bedingungen wie in Beispiel 2 gemischt und heiß verpreßt.

Die Mischung gemäß der Erfindung ließ sich problemlos verarbeiten. Ausgasen wurde nicht bemerkt. Der erhaltene Preßling war rißfrei und ließ sich ohne Probleme spanend weiterverarbeiten.

Vergleichsbeispiel 2:

Eine Mischung bestehend aus 75 Gew.-% modifiziertem PTFE und 25% Gew.-% PPSO₂, jeweils wie in Beispiel 3, wurde unter gleichen Bedingungen wie in Beispiel 2 gemischt und heiß verpreßt.

Die Mischung gemäß dem Vergleich 2 gaste während des Heißpreßvorgangs stark aus. Der erhaltene Preßling wies mehrere Risse auf und konnte nicht spanend weiterverarbeitet werden.

Beispiel 4:

Eine Mischung bestehend aus 30 Gew.-% PTFE (Hostaflon TF 1750), 65 Gew.-% PPSO₂ und 5 Gew.-% PPS, jeweils wie in Beispiel 2, wurde unter gleichen Bedingungen wie in Beispiel 2 gemischt und heiß verpreßt.

Die Mischung gemäß Beispiel 4 ließ sich problemlos verarbeiten. Ausgasen wurde nicht bemerkt. Der erhaltene Preßling war rißfrei und ließ sich ohne Probleme spanend weiterverarbeiten.

Vergleichsbeispiel 3:

Eine Mischung bestehend aus 35 Gew.-% PTFE und 65% Gew.-% PPSO₂, jeweils wie in Beispiel 4, wurde unter gleichen Bedingungen wie in Beispiel 2 gemischt und heiß verpreßt.

Die Mischung gemäß dem Vergleich gaste während des Heißpreßvorgangs stark aus. Der erhaltene Preßling wies mehrere Risse auf und konnte nicht spanend weiterverarbeitet werden.

Beispiel 5:

Beispiel 2 wurde variiert durch Einsatz folgender Mengen: 74 Gew.-% PTFE, 25 Gew.-% PPSO₂ und 1 Gew.-% PPS, jeweils wie in Beispiel 2.

Das Ergebnis glich dem des Beispiels 2.

Patentansprüche

1. Polymermischung, enthaltend

- A) mindestens ein Fluorpolymer in einem Anteil von 0,5 bis 99 Gew.-%,
- B) mindestens ein oxidiertes Polyarylsulfid in einem Anteil von 0,5 bis 99 Gew.-%,
- C) mindestens ein Polyarylsulfid in einem Anteil von 0,1 bis 10 Gew.-% und
- D) gegebenenfalls übliche Additive,

wobei die Summe der Komponenten A) bis C) stets 100 Gew.-% beträgt.

2. Polymermischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie die Komponente A) in einer Menge von 10 bis 98 Gew.-%, insbesondere von 30 bis 95 Gew.-%, die Komponente B) in einer Menge von 2 bis 90 Gew.-%, insbesondere 5 bis 70 Gew.-%, und die Komponente C) in einer Menge von 1 bis 10 Gew.-%, insbesondere 2 bis 7,5 Gew.-%, enthält.
3. Polymermischung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die mittlere Teilchengröße der Komponenten B) und C) im Bereich von 0,3 bis 500 µm, vorzugsweise 1 bis 100 µm, insbesondere 5 bis 50 µm, liegt.
4. Polymermischung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Polyarylsulfid C) Polyphenylsulfid eingesetzt wird.
5. Polymermischung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente B) Polyarylsulfone, Polyarylsulfid-sulfoxid-sulfone, Polyarylsulfoxid-sulfone und Polyarylsulfid-sulfone eingesetzt werden.
6. Polymermischung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Komponente B) oxidiertes Polyarylsulfid enthält, bei dem mindestens 10 %, vorzugsweise mindestens 30 %, insbesondere mindestens 60 %, der Sulfid-Brücken in Sulfonbrücken umgewandelt sind.
7. Polymermischung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als übliche Additive D) thermische Stabilisatoren, UV-Stabilisatoren, Antistatika, Flammenschutzmittel, Farbstoffe, Pigmente, anorganische und organische Füllstoffe und/oder Gleitmittelzusätze eingesetzt werden.
8. Verwendung der Polymermischung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 zur Herstellung von Formteilen, Folien, Fasern und Schälfolien.

9. Verwendung nach Anspruch 8 als Lagerwerkstoffe,
Dichtungen, Leiterplatten, Chipträger und sonstige
Formteile.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

5



**Europäisches
Patentamt**

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 97 12 2118

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
P,X	EP 0 801 109 A (HOECHST AG) * Seite 3, Zeile 2 - Zeile 23 * * Anspruch 9; Beispiel 6 * ---	1-9	C08L81/04 C08L81/06 C08L27/12
P,X	EP 0 791 664 A (HOECHST AG) * Seite 3, Zeile 1 - Zeile 37 * ---	1-9	
X	EP 0 710 702 A (HOECHST AG) * Seite 3, Zeile 4 - Zeile 31 * ---	1-4,6-9	
X	DE 25 31 404 A (ICI LTD) * Seite 3, letzter Absatz - Seite 4, Absatz 1 * * Seite 7, Absatz 4 * * Ansprüche * ---	1-9	
X	DE 42 00 385 A (GLYCO METALL WERKE) * Anspruch 1 * ---	1-9	
D,Y	EP 0 633 291 A (HOECHST AG) * Ansprüche * & DE 43 23 121 A ---	1-9	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
Y	EP 0 668 324 A (HOECHST AG) * Seite 2, Zeile 30 - Zeile 37 * -----	1-9	C08L
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort MÜNCHEN		Abschlußdatum der Recherche 13.März 1998	Prüfer Andriollo, G
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D in der Anmeldung angeführtes Dokument L aus anderen Gründen angeführtes Dokument & Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument X von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A technologischer Hintergrund O mündliche Offenbarung P Zwischenliteratur	